

УДК. 666.762

*Д.Ю. ОЛЕЙНИК*, асп., УИПА, Харьков

*А.Ю. ЛОЗОВСКОЙ*, асп., УИПА, Харьков

*Д.И. ШИЛО*, асп., УИПА, Харьков

*О.Б. СКОРОДУМОВА*, д-р тех. наук, проф., УИПА, Харьков

*Я.Н. ГОНЧАРЕНКО*, канд. тех. наук, ассистент, УИПА, Харьков

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЯ ЭТИЛСИЛИКАТА НА ЕГО ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОРОШКОВ**

Исследовано влияние технологических параметров проведения гидролиза на продолжительность периода созревания золя и морфологические характеристики полученных волокон. Установлена роль растворителя в процессе гидролитической поликонденсации этилсиликата. Определены оптимальные параметры проведения гидролиза и поликонденсации этилсиликата для получения эластичных тонких волокон кремнезема.

На сегодняшний день в связи с активным развитием рынка стоматологических услуг особо актуальным является изготовление качественных пломбировочных материалов, способных составить конкуренцию заграничным аналогам.

Украинский рынок представлен небольшим количеством композиционных материалов для стоматологии, которые к тому же не всегда обладают высоким качеством и приемлемой ценой [1, 3].

Новейшие разработки стоматологических композитов заключаются в получении материалов, обладающих высокими прочностными, механическими и оптическими характеристиками [3].

Как известно [1, 2] наполнители в значительной степени определяют физико-механические и оптические свойства композиционных пломбировочных материалов. Использование волокнистых кремнеземистых наполнителей придает пломбе необходимую прочность, твердость, малую усадку.

Для придания пломбе необходимой естественной прозрачности показатель преломления матрицы должен совпадать с показателем преломления наполнителя. Частицы менее 2 мкм за счет многократного преломления света по границам зерен, становятся оптически прозрачными в полимерной матри-

це, вследствие чего отпадет необходимость достижения полного совпадения показателя преломления матрицы и наполнителя.

Наиболее эффективно использовать для получения волокнистых кремнеземистых наполнителей золь-гель технологию [4].

Основной проблемой при получении волокон является необходимость корректировки нескольких технологических параметров проведения гидролиза, от которых зависит степень однородности геля, длительность формирования волокнообразующих свойств, морфологические характеристики и дисперсность волокон [5, 6].

Поэтому особо актуальным является изучение влияния условий проведения гидролиза этилсиликата на процесс созревания золя, формирования волокнообразующих свойств и старения геля.

Цель работы – исследование влияния технологических параметров проведения гидролиза на продолжительность периода созревания золя и морфологические характеристики полученных волокон.

Исследования проводили с помощью ИК-спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27), а также микроскопического метода анализа (оптический микроскоп МИН-8).

Гидролиз проводили в кислой водной среде с использованием технического этилсиликата – 40. В целях улучшения смешивания воды и этилсиликата использовали органический растворитель – этилацетат [6].

Приготовление золя с нагревом проводилось по нескольким технологиям:

- горячий гидролиз в закрытом объеме;
- горячий гидролиз в закрытом объеме с последующей выпаркой;
- горячий гидролиз в открытом объеме.

Из золя, набравшего необходимую вязкость, вытягивали волокна вручную или центробежным способом. Нетермообработанные волокна исследовали с помощью ИК-спектроскопии.

Известно [3], что интенсивность полосы колебаний Si-O при  $1080\text{ см}^{-1}$  характеризует количество образующихся связей Si-O, а уширение полосы сопровождает процесс удлинения силоксановой цепи. По отношению интенсивности полосы к ее ширине ( $I/d$ ) определяли, по какому пути идет поликонденсация: с образованием сетчатого полимера или силоксановой цепи.

Как видно из рис. 1, наименьшее значение  $I/d$  имеет образец, полученный при гидролизе в открытом объеме. Это объясняется тем, что при гидролизе с нагревом в закрытом объёме не испаряется растворитель, увеличи-

вающий поверхность реакции гидролиза этилсиликата, а значит, и ее скорость. Наличие кислотного катализатора и нагрева активизирует процесс поликонденсации, способствуя образованию силоксановых сеток и замедляя при этом рост силоксановой цепи.

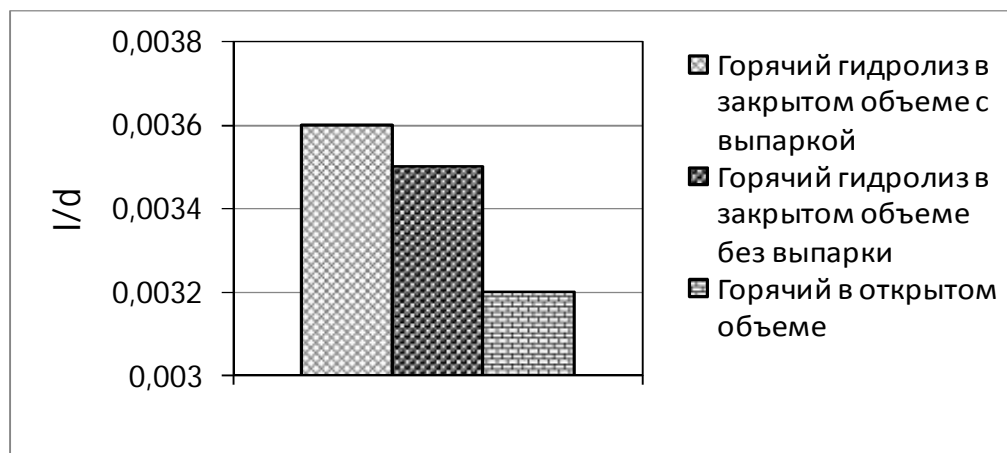


Рис. 1 – Влияние условий проведения горячего гидролиза на изменение I/d полосы поглощения при  $1080\text{ см}^{-1}$

Холодный гидролиз проводили без нагрева с последующим выпариванием при разных условиях:

1. в открытом объеме 8 часов;
2. в закрытом объеме 8 часов;
3. в закрытом 5 ч 30 мин.

Анализируя полученные данные (рис. 2) можно предположить, что на образование линейных силоксановых цепей в золях этилсиликата в равной степени влияют условия проведения (в закрытом и открытом объеме) и продолжительность гидролиза.

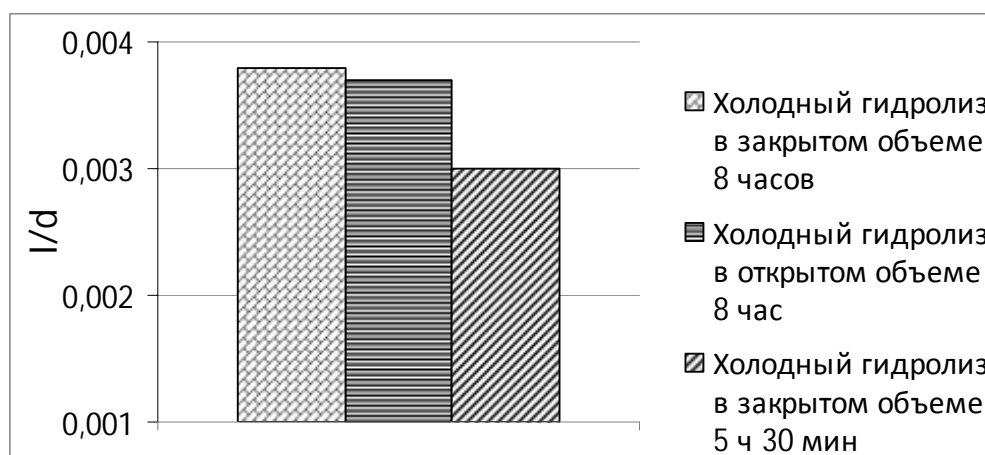


Рис. 2 – Зависимость I/d полосы поглощения при  $1080\text{ см}^{-1}$  от условий проведения холодного гидролиза

Наименьшее значение  $I/d$  получено при гидролизе, проведенном в закрытом объеме. Это объясняется тем, что без нагрева реакция гидролиза идет медленно, и для ее ускорения необходим растворитель, увеличивающий площадь поверхности взаимодействия фаз и тем самым ускоряющий процесс гидролиза. Наличие крышки препятствует быстрому удалению растворителя из гидролизата, тем самым ускоряя процесс гидролиза и обеспечивая его протекание в полной мере.

На инициацию процесса поликонденсации влияет кислотный катализатор (HCl) [3, 5].

При перемешивании кислота равномерно распределяется по всему объему гидролизата, поступает ко всем образующимся коллоидным частицам ортокремниевой кислоты и инициирует процесс поликонденсации.

Если продолжительность перемешивания раствора будет превышать время прохождения гидролиза, то поликонденсация будет преобладать в параллельно-последовательном цикле «гидролиз-поликонденсация», что приведёт к прошивке силоксановых цепей мостиковыми связями Si-O-Si [6].

Если прекратить перемешивание гидролизата после завершения реакции гидролиза, коллоидные частицы поликремниевой кислоты начинают расти, и тем быстрее, чем больше вблизи них находится кислотного катализатора.

При этом создается неоднородность коллоидного раствора, в котором присутствуют ассоциированные коллоидные частицы различного размера, различающиеся степенью поликонденсации: сетчатые полимеры (избыток кислоты) и линейные полимеры (недостаток кислоты) [7].

Сделанные предположения подтверждаются микроскопическим методом анализа (рис. 3): тонкие и эластичные волокна (рис. 3а) были получены при проведении холодного гидролиза, а использование горячего гидролиза привело к увеличению диаметра волокон и снижению их эластичности.

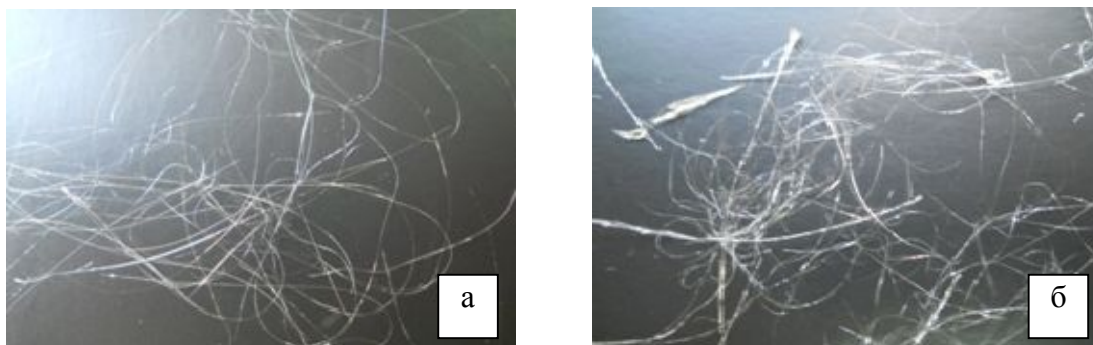


Рис. 3. Волокнистые наполнители, полученные при: а – холодном гидролизе; б – горячем гидролизе.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что технологические параметры приготовления золей в значительной степени влияют на процессы поликонденсации гидролизата этилсиликата. Для получения тонких эластичных волокон необходимо использовать холодный гидролиз в закрытом объеме при продолжительности перемешивания, обеспечивающей завершение реакции гидролиза.

**Список литературы:** 1. Борисенко А.В., Композиционные пломбировочные и облицовочные материалы / А.В. Борисенко, В.П. Неспрядько. – М.: Книга плюс. – 2002. – 224 с. 2. Седунов А.А. Исследование структуры силикатных стоматологических материалов / А.А. Седунов, Г.В. Коган // Стоматология. – 1990. – № 4, Т. 69. – С. 61 – 65. 3. Скородумова О.Б. Морфологические особенности волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов, полученных по золь-гель технологии / О.Б. Скородумова, Я.Н. Гончаренко, И.В. Шуба // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетрив» ім. А.С. Бережного. – 2009. – № 109. – С.160 – 164. 4. Zelinski B.J.J. Gel technology in ceramics / B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann // J. Phys. and Chem. Solids. – 1984. – № 10, Vol. 45. – P. 1069 – 1090. 5. Скородумова О.Б. Исследование процессов термодеструкции волокнообразующих золей этилсиликата методом ДТА / О.Б. Скородумова, И.Е. Шуба, И.Е. Кухарева // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 148 – 150. 6. Скородумова О.Б. Исследование гибридных органо-неорганических золей SiO<sub>2</sub> – прекурсоров композиционных биокерамических материалов / [О.Б. Скородумова, Я.Н. Гончаренко, Т.Б. Гонтар и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетрив» ім. А.С. Бережного. – 2010. – № 110. – С. 307 – 312. 7. Шабанова Н.А. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидролизе кремнезема / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, Ю.Г. Фролов // Коллоидный журнал. – 1984. – № 5. – С. 986 – 992.

*Поступила в редколлегию 20.08.12*

УДК. 666.762

**Влияние технологических параметров получения золя этилсиликата на его волокнообразующие свойства и морфологию частиц кремнеземистых порошков / Д.Ю. ОЛЕЙНИК, А.Ю. ЛОЗОВСКОЙ, Д.И. ШИЛО, О.Б. СКОРОДУМОВА, Я.Н. ГОНЧАРЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 97 – 101. – Бібліогр.: 7 назв.**

Досліджено вплив технологічних параметрів проведення гідролізу на термін періоду дозрівання золю та морфологічні характеристики одержаних волокон. Встановлено вплив розчинника в процесі гідролітичної поліконденсації етилсілікату. Визначено оптимальні параметри проведення гідролізу та поліконденсації етилсілікату для одержання еластичних тонких волокон кремнезему.

The influence of technological parameters of hydrolysis reaction on the durability of sol ripening and morphological characteristics of produced fibers has been studied. It is established that the solvent operates on the process of ethyl silicate hydrolytical polycondensation. The optimal parameters of ethyl silicate hydrolysis and polycondensation reactions are desired for production of thin and flexible silica fibers.